

METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM-MANGANESE MULTIPLE OXIDE FOR NON-AQUEOUS LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2001192210
Publication date: 2001-07-17
Inventor: AZUMA YASUO; KATAYAMA KEIICHI; KAZUHARA MANABU
Applicant: SEIMI CHEM CO LTD
Classification:
- international: C01G45/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40
- european:
Application number: JP20000030751 20000208
Priority number(s):

Abstract of JP2001192210

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing lithium-manganese multiple oxide used for a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery, which is used in a wide voltage range, has large electric capacity and is excellent in charge and discharge cycle durability, in a short reaction time at a low cost.

SOLUTION: This method for manufacturing lithium-manganese multiple oxide comprises melting salt containing lithium salt to obtain molten salt and adding a manganese-containing compound to the molten salt to react them.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192210

(P2001-192210A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-30751(P2000-30751)

(22) 出願日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-312085

(32) 優先日 平成11年11月2日(1999.11.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 東 保男

神奈川県秦野市南が丘2-2-6-106

(72) 発明者 片山 恵一

神奈川県秦野市渋沢上2-7-48

(72) 発明者 数原 学

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100083404

弁理士 大原 拓也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水リチウム二次電池用リチウム-マンガン複合酸化物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 広い電圧範囲での使用を可能とし、大きな電気容量を有する充放電サイクル耐久性に優れた非水電解液二次電池用複合酸化物の、反応時間が短くかつ低コストの製造法を提供する。

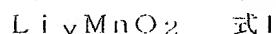
【解決手段】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含む化合物を添加して反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含有する化合物を添加して反応させることを特徴とする非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 2】 リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガんと金属元素 Q とを含有する化合物を添加して反応させることを特徴とする非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。但し Q は、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Si の群から選択される 1 種以上の元素を示す。

【請求項 3】 得られる複合酸化物が下式 1 で示される化合物である請求項 1 に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。



但し式 1 中 y は $0.3 \leq y \leq 1.3$ である。

【請求項 4】 得られる複合酸化物が下式 2 で示される化合物である請求項 2 に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ-金属元素 (M) 複合酸化物の製造法。



但し式 2 中 M は、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Si の群から選択される 1 種以上の元素である。また、式 2 中 z は $0.3 \leq z \leq 1.3$ であり、x は $0.4 \leq x < 1$ である。

【請求項 5】 リチウム塩を含む塩が、リチウム塩と大過剰のカリウム塩の混合物である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 6】 リチウム塩が水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムのうちの少なくとも 1 種以上である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 7】 マングンを含有する化合物が酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、塩化物、碳酸塩、酢酸塩、硝酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも 1 種以上である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 8】 溶融塩が、水酸化リチウムと、大過剰の水酸化カリウムとの混合溶融塩である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 9】 反応が $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ で行なわれる請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 10】 マングんと金属元素 M を含有する化合

物が、マンガんと金属元素 M との共沈水酸化物、共沈オキシ水酸化物、共沈酸化物、混合酸化物、混合オキシ水酸化物または混合水酸化物のいずれかである請求項 2、4～9 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 11】 反応させた後、その反応混合物を急冷する請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【請求項 12】 得られる複合酸化物の結晶構造が層状岩塩型の単斜晶相である請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改良された非水リチウム二次電池用リチウム-マンガ複合酸化物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電気機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。

【0003】 その中でも特に最近では、安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活物質と組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】 一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧などの電極特性が異なる。

【0005】 例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように、コバルトやニッケルを固溶させた岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ $140 \sim 160 \text{ mAh/g}$ および $190 \sim 210 \text{ mAh/g}$ と比較的高い容量密度を達成できるとともに、 $2.7 \sim 4.3 \text{ V}$ といった高い電圧域での充放電で良好な可逆性を示す。しかしながら、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活物質のコストが高くなるという問題や、 2.5 V 以下の低電圧領域では可逆性が悪化するという問題がある。

【0006】 一方、比較的低価なマンガンを原料とする種々のリチウム-マンガ複合酸化物が提案されている。この種のリチウム-マンガ複合酸化物は、 Li_x

Mn_yO_z として表すことができる。なかでも、電池活物質としては、 $0.66 \leq x \leq 5$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $2 \leq z \leq 12$ のものが知られている。例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 、 $Li_2Mn_{2-x}Cr_xO_4$ 、 $Li_{2/3}Mn_{1-x}M_xO_2$ である。但し、上式中のサフィックス記号 x 、 y 及び z は、本発明の式中で用いているサフィックス記号 x 、 y 及び z とは無関係である。

【0007】これらリチウム-マンガン複合酸化物の製造法としては、通常、リチウム化合物粉末固体とマンガン化合物粉末固体との高温固相反応や、リチウム化合物溶液とマンガン化合物溶液を出発原料とするゾル-ゲル法等が知られているが、高容量、高エネルギー密度、高耐久性かつ低コストで量産可能な活物質の製造法が望まれている。

【0008】 $LiMn_2O_4$ からなるスピネル型複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活物質にくらべ100~120mAh/gと低く、充放電サイクル耐久性が乏しいという問題に加えて、3V未満の低い電圧領域で急速に劣化するという問題もある。

【0009】同じく、安価なマンガン为原料とする $LiMnO_2$ からなる複合酸化物を活物質に用いた非水電解液二次電池は、 $LiMn_2O_4$ より2V前後の低い電圧領域まで作動できるので高い容量が期待できるが、充放電耐久性が $LiMn_2O_4$ よりさらに乏しいという問題がある。

【0010】この $LiMnO_2$ としては、 β - $NaMnO_2$ 型構造からなる斜方晶 $LiMnO_2$ と、 α - $NaMnO_2$ 型構造からなる層状岩塩型構造の単斜晶相 $LiMnO_2$ とが知られている。斜方晶 $LiMnO_2$ は、充放電サイクル耐久性に乏しい。単斜晶 $LiMnO_2$ の合成は、通常の固相反応法で合成した α - $NaMnO_2$ を Li イオンを含む非水溶媒中で300℃以下の温度でイオン交換に供することにより行われている(A. R. Armstrong and P. G. Bruce, NATURE, Vol. 381, p499, 1996)。

【0011】また、アルカリ金属水酸化物共存下のリチウム塩水溶液中でマンガン酸化物を水熱処理することにより直接合成することもすでに提案されている(田淵ら、特開平11-21128号公報)。また、Youngh-I Jangら(Electrochemical and Solid-State Letters Vol. 1, p13~16, 1998)およびYet-Ming Chiangら(Electrochemical and Solid-State Letters Vol. 2, p107~110, 1999)により、950℃前後での固相反応により、単斜晶系層状岩塩構造ならびに斜方晶系 $LiAl_{0.05}Mn_{0.95}O_2$ および単斜晶系層状岩塩構造 $LiMnO_2$ の合成が

報告されている。

【0012】また、固相法により、 $LiMnO_2$ のMnを一部Fe、Ni、Co、CrまたはAlで置換した、 $LiMnMO_2$ (M=Fe、Co、Ni、Cr、Al)が特開平10-134812号公報に開示されている。また、芳賀ら(電気化学、63巻、941~946頁、1995年、電気化学、64巻、388~393頁、1996年)は、固相法に改良を加え、溶融合浸法によるリチウム-マンガン複合酸化物の合成法を提案してい

る。この溶融合浸法は、酸化マンガン粉末と、水酸化リチウム粉末または硝酸リチウム粉末とを所望の組成のリチウム-マンガン複合酸化物となるような比率で混合したのち、この混合粉末を昇温することにより、水酸化リチウムあるいは硝酸リチウムを融解せしめて酸化マンガン粉末の細孔内に含浸せしめて反応させる方法である。

【0013】同じく、反応に寄与するリチウム化合物粉末を必要量の1.5~2倍用いて、遷移金属化合物粉末と混合し、その混合粉末を昇温することにより、リチウム化合物粉末を融解させ、遷移金属化合物粉末の細孔内に含浸させて反応させる方法が提案されている(特開平08-138668号公報)。

【0014】さらに、リチウム化合物粉末と遷移金属化合物粉末を用い、直接反応に寄与しないリチウム塩を融剤として粉末状態で混合し、昇温することにより融剤を融解させ、リチウム化合物と遷移金属化合物を反応させる方法も提案されている(特開平06-064928号公報)。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる方法では、リチウム塩を含む粉末と遷移金属化合物粉末との混合状態により、リチウム-マンガン複合酸化物の電池特性が大きく変わってしまうという問題がある。また、リチウム塩を含む溶融塩を形成する原料粉末とマンガン化合物粉末を混合し、しかる後にその混合物粉末を昇温し、溶融塩とマンガン化合物とを反応させることは、反応速度が遅い、均一な反応が困難である、また、副反応が起こり易い等の問題があり好ましくない。

【0016】これらの水熱法、固相法、溶融合浸法、イオン交換法等は、いずれもリチウム-マンガンあるいはリチウム-マンガン-金属元素(M)複合酸化物の生成反応に4~40時間と長時間を要するという問題がある。また、固相法で製造した複合酸化物をリチウム二次電池の正極材料として用いた場合、初期の容量が低く、充放電を数~100サイクル程度繰り返さないと、高い電気容量が発現しない。加えて、固相法および溶融合浸法では、粉末の混合を均一にしないと性能が十分に発現し難いという問題や、充放電サイクル劣化が大きい等の問題があった。

【0017】このようなことから、短時間で容易に合成でき、初期容量が高く、使用可能な電圧範囲が広く、か

つ高容量の充放電サイクル耐久性のある活物質が望まれていた。

【0018】したがって、本発明の目的は、大きな初期容量を有する、充放電サイクル耐久性に優れた非水電解液二次電池用正極材料として、短時間で合成できる複合酸化物の製造法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、この目的は、リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンを含む化合物を添加して反応させることにより達成される（第1の製造法）。このようにして得られるリチウム-マンガン複合酸化物は、 $Li_aMn_bO_c$ なる式で表される。式中のa、b及びcは、電池活物質としては、 $0.66 \leq a \leq 5$ 、 $1 \leq b \leq 5$ 、 $2 \leq c \leq 12$ が好ましい。例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 $Li_{2/3}MnO_2$ が挙げられる。

【0020】また、本発明は、リチウム塩を含む塩を溶融させて溶融塩とした後、該溶融塩中にマンガンと金属元素Qを含む化合物を添加して反応させることを特徴としており、これによっても上記目的が達成される

（第2の製造法）。但しQは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siのいずれかである。このようにして得られるリチウム-マンガン複合酸化物は、 $Li_dMn_eQ_fO_g$ なる式で表される。なかでも、電池活物質としては、 $0.66 \leq d \leq 5$ 、 $1 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0.2 \leq g \leq 12$ が好ましい。例えば、 $LiMn_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{0.9}Al_{0.1}O_2$ 、 $Li_4Mn_{2.9}Cr_{2.1}O_{12}$ 、 $Li_2Mn_{1.6}Cr_{0.4}O_4$ 、 $Li_{2/3}Mn_{1-h}Co_hO_2$ が挙げられる。

【0021】本発明において、上記第1の製造法により得られる非水リチウム二次電池用リチウム-マンガン複合酸化物は、 Li_yMnO_2 なる式1が好ましく挙げられる。但し式1中、yは $0.3 \leq y \leq 1.3$ である。

【0022】また、本発明において、上記第2の製造法により得られる非水リチウム二次電池用リチウム-マンガン複合酸化物は、 $Li_zMn_xM_{1-x}O_2$ なる式2が好ましく挙げられる。但し式2中Mは、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、B、Ca、Ce、Ag、Zn、Zr、Sn、Pb、Siの群から選択される1種以上の元素である。また、式2中zは $0.3 \leq z \leq 1.3$ であり、xは $0.4 \leq x < 1$ である。

【0023】本発明において用いられるリチウム塩は、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムの内の少なくとも1種以上であり、その溶融塩には、直接反応に寄与するリチウム塩が含まれることが特に好ましい。

【0024】さらに言えば、リチウム塩と大過剰のカリウム塩からなる混合物を用いることがより好適であり、これによれば、リチウム-マンガン複合酸化物の生成反応が容易となる結果、副生成物（例えば Li_2MnO_3 ）の生成が抑制され、非水リチウム二次電池とした際に電池容量の大きい電池が得られるリチウム-マンガン複合酸化物を、選択率良く製造することができる。

【0025】本発明において用いられるカリウム塩は、水酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウムおよび炭酸カリウムの内の少なくとも1種以上が好ましく挙げられ、具体的には、水酸化リチウム-水酸化カリウム混合溶融塩が特に好ましい。

【0026】リチウム塩とカリウム塩のモル比は、リチウム塩1モルに対し、カリウム塩1.5モル以上が好ましい。カリウム塩が1.5モル以下であると、カリウム添加効果が少なくなり、反応速度が低下し、副反応が進行し易くなる結果、得られた複合酸化物である活物質の選択率の低下ならびに得られた複合酸化物を活物質として用いた電池の性能が低下するので好ましくない。カリウム塩の比率の上限は複合酸化物に組み込まれるリチウム原子の量から自ずと決まる。リチウム塩1モルに対するカリウム塩は3モル以上が特に好ましい。

【0027】層状岩塩型の単斜晶相であるリチウム-マンガン複合酸化物を合成する場合、従来の固相反応で得られた複合酸化物を活物質として用いた電池は、25℃では初期の放電容量が著しく低く充放電サイクルと共に容量が増加する問題があったが、本発明の製造方法により得られた複合酸化物を活物質として用いた電池は通常の放電レートにおいても、25℃において、1サイクル目から高い放電容量を示す特徴がある。

【0028】本発明において、反応に用いる溶融塩の体積は、反応に用いるマンガン化合物の体積の3倍以上であることが好ましい。3倍以下であると反応を均一に行うことが困難となるので好ましくない。一方、1000倍以上であると反応装置が大きくなるので好ましくない。このような理由により、反応に用いる溶融塩の体積は、反応に用いるマンガン化合物の体積の5～50倍が好ましい。

【0029】本発明において、マンガンを含む化合物には、酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、塩化物、碳酸塩、酢酸塩、硝酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも1種以上が用いられる。特に、マンガンと上記した各種の金属元素Qおよび/またはMとの少なくとも共沈水酸化物、共沈オキシ水酸化物、共沈酸化物、混合酸化物、混合水酸化物のいずれかであることが好ましい。

【0030】本発明の製造方法においては、溶融塩とマンガンを含む化合物を反応させた後、その反応混合物を急冷することが好ましく、この点も本発明の特徴の一つである。本発明によれば、結晶構造が層状岩塩型の単斜晶相である複合酸化物が得られる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の式1 (Li_yMnO_2) におけるyは0.3~1.3が好ましい。yが0.3未満であると二次電池として作動させるために負極にリチウム合金の使用を必要としたり、負極炭素に金属リチウムを予めドーブすることがリチウムイオン電池製造時に必要となるので好ましくない。yが1.3超であると放電容量が低下するので好ましくない。yは特に好ましくは0.85~1.15であり、さらに好ましくは1付近である。

【0032】本発明の式2 ($Li_zMn_xM_{1-x}O_2$) におけるxは0.4~1未満が好ましい。xが0.4未満であると層状構造を維持出来なくなるので好ましくない。xは特に好ましくは0.8~0.99が採用される。上記式2におけるzは0.3~1.3が好ましい。zが0.3未満であると二次電池として作動させるために負極にリチウム合金の使用を必要としたり、負極炭素に金属リチウムを予めドーブすることがリチウムイオン電池製造時に必要となるので好ましくない。zが1.3超であると放電容量が低下するので好ましくない。zは特に好ましくは0.85~1.15であり、さらに好ましくは1付近である。

【0033】本発明において、式1におけるyおよび式2におけるzはマンガン含有化合物とリチウム含有溶融塩との溶組成と反応温度、反応時間等により制御される。

【0034】上記式1および式2の複合酸化物は、結晶構造として斜方晶、単斜晶および $LiCoO_2$ と同様な菱面体晶系(Rhombohedral)空間群R-3mからなる層状構造を取りうるが、本発明の複合酸化物の中でも結晶構造が単斜晶層状岩塩型構造のものが、充放電サイクル耐久性が高いことから好ましい結晶構造である。

【0035】本発明の製造法において、反応に供するマンガンを含む化合物(以下、「マンガン源原料」ともいう)および、金属元素(Q)および/または金属元素(M)を含む化合物(以下、「金属元素源原料」ともいう。また「金属元素(Q)および/または金属元素(M)」を単に「金属元素」と略す)の添加方法としては、あらかじめ、両者を均一な混合物としてから用いるとマンガンと金属元素が均一に固溶した本発明の複合酸化物を形成し易いので好ましい。

【0036】なかでも、マンガン源原料および金属元素源原料が、マンガンと金属元素の共沈水酸化物、共沈酸化物または共沈オキシ水酸化物の少なくともいずれかであることがマンガンと金属元素がより均一な固溶体である本発明の複合酸化物ができるので特に好ましい。

【0037】また、金属元素源原料を溶液状態で共存させてから、その水溶液中にマンガン源原料を加えて乾燥焼成することにより、マンガンと金属元素Mからなる

酸化物を得る方法は、溶液状態の金属元素源原料がマンガン源原料と反応しやすいため、比較的均一に固溶した本発明の複合酸化物を形成し易いので好ましい。また、別の方法として、水酸化リチウム($LiOH \cdot H_2O$)と金属元素の塩(例えば、硝酸銅($Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$))との混合物を溶融塩とした中にマンガンを含む化合物を添加して反応させる方法もある。

【0038】本発明の製造法において、マンガン源原料としては、酸化物(Mn_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 など)、これら酸化物の水和物、オキシ水酸化物などが挙げられる。マンガン源原料としては、3価のマンガンの化合物がより好ましい。これらのマンガン源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても良い。

【0039】本発明の製造法において、金属元素源原料としては、単体金属、水酸化物、酸化物、オキシ水酸化物、塩化物、硝酸塩等が使用される。これらの金属元素源原料は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても良い。

【0040】本発明の製造法の実例としては、例えば、まず水酸化リチウム粉末と水酸化カリウム粉末を混合し、加熱溶融させる(水酸化リチウムの融点は450℃、水酸化カリウムの融点は360℃)。本発明は、溶融塩の融点以上の温度で反応を行なう必要がある。複数の塩からなる混合溶融塩の場合は、単独塩の場合より融点が低下する場合があるため、反応温度は300~1200℃の範囲で適宜選択される。温度が高い方が反応速度は高いが、あまり反応速度が高すぎると副反応が進みやすく反応の選択率が低下するので好ましくない。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、反応に長時間を要するので好ましくない。好ましくは、500~900℃が選ばれる。

【0041】本発明において、溶融塩中にマンガン源原料を添加、投入することにより反応が開始される。本発明の反応雰囲気は特に限定されないが、層状リチウム-マンガン複合酸化物を選択率良く得るためには、窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。反応雰囲気が酸素ガスを含有すると層状リチウム-マンガン複合酸化物の選択率が低下することがある。反応雰囲気中の酸素濃度は、好ましくは5000ppm以下、特に好ましくは50ppm以下である。

【0042】本発明の目的の一つである層状リチウム-マンガン複合酸化物は、リチウム塩からなる溶融塩とマンガンを含む化合物との反応により生成されるが、この複合酸化物は、反応時間が長いとリチウム塩からなる溶融塩とさらに接触して、 Li_2MnO_3 に転化し、目的とする層状構造のリチウム-マンガン複合酸化物の選択率が低下する。したがって、反応時間が長すぎるのは好ましくない。

【0043】本発明の別目的の一つであるリチウム-マンガンスピネル複合酸化物合成時の反応雰囲気は10%

以上の酸素含有雰囲気が必要である。

【0044】本発明は、従来の合成法に較べて著しく反応時間が短く、生産性が良い特徴を有する。本発明における反応時間は反応温度との組み合わせにより適宜選択され、反応温度にもよるが、0.3～6.0分が採用される。反応時間が0.3分以下であると反応が激しく起こるため、副反応が起こり易く、また、反応を制御するのが困難となるので好ましくない。

【0045】好ましい反応時間は1～2.0分である。また、同じ理由により、層状構造のリチウム-マンガン複合酸化物が生成したら速やかに系の温度を低下させ、反応を停止することが好ましい。例えば、リチウム-マンガン複合酸化物からなる沈殿生成物を含有する溶融塩を入れた容器を水冷により急冷する。しかる後に、その容器内に純水を添加し、過剰のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を水洗除去することにより、リチウム-マンガン複合酸化物、例えば LiMnO_2 を単離し、乾燥することにより活物質粉末を得る。

【0046】本発明における複合酸化物としては、マンガンの一部を金属元素Mで置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MO}_2$ が、非水リチウム二次電池に用いた際に、電池の初期容量あるいは充放電サイクル耐久性が向上するので特に好ましい。金属元素Mとしては、Al、Fe、Co、Ni、Cr、V、Mo、Ti、Mg、Nb、Ta、Agが好ましい。Mは、特に好ましくはCr、Al、Fe、Mgである。

【0047】本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。

【0048】本発明の複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなる、スラリーまたは混練物をアルミニウム箔、ステンレス箔等の正極集電体に塗布／担持させて正極板とする。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

【0049】この正極板が用いられる非水リチウム二次電池において、その電解質溶液の溶媒は炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)等が例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0050】上記炭酸エステルを単独で、または2種以上を混合して使用することもできる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。なお、負極活物質の材料によ

っては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(例えば、アトケム社製カイナー)を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

【0051】溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0mol/lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/lが選定される。

【0052】負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0053】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、七葉黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0054】本発明における正極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明のリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状(いわゆるフィルム状)、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0055】

【実施例】次に、本発明の具体的ないくつかの実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0056】【実施例1】水酸化リチウム粉末($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)3.0gをニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で600℃に加熱し、 LiOH 溶融塩とした。この溶融塩に三酸化二マンガン粉末6gを投下し、5分後に溶融塩中にリチウム-マンガン複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し、坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物の収量は5.2gであった。この沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図1に示す。図1より、この沈殿物は斜

方晶 LiMnO_2 を主体とし、単斜晶を一部に含む構造であると同定された。同様の方法で上記の副生成物は Li_2MnO_3 であると同定された。上記の沈殿物を活物質粉末として用い、この活物質粉末とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを80/15/5の重量比でトルエンを加えつつ混練し、シート状とした。このシートを径1.3ミリに打ち抜き、180℃にて2時間真空乾燥した。そして、アルゴングローブボックス内で該シートを径1.8ミリの20 μm アルミニウム箔正極集電体上に載置して正極体を得た。セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、負極には厚さ500 μm の金属リチウム箔を用い、負極集電体にSUS316を使用し、正極側SUS316ケースと負極側SUS316キャップを用い、電解液には1MLiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いて、コインセル径20ミリ、厚さ3.2ミリのコインセル型電池をアルゴングローブボックス内で2セル組み立てた。2セルの内の一方の電池を、大気中にて25℃恒温槽内において、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで電圧カットにて定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで電圧カットにて定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ110mAh/g、330mWh/gであった。また、2セルの内の他方の電池については、大気中にて60℃恒温槽内で、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ168mAh/g、492mWh/gであった。

【0057】〔実施例2〕水酸化カリウム粉末(KOH)12gと、水酸化リチウム粉末(LiOH・H₂O)18gをニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で600℃に加熱し、LiOH-KOH混合溶融塩とした。この溶融塩に三酸化二マンガ粉末6gを投下し、5分後に溶融塩中にリチウム-マンガ複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物の収量は4.5gであった。この沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図2に示す。図2より、この沈殿物は層状岩塩型単斜晶 LiMnO_2 を主体とし、斜方晶を一部に含む構造であると同定された。同様の方法で上記副生成物は Li_2MnO_3 であると同定された。上記の沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例1と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ121mAh/g、367mWh/gであった。また、60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求め

た結果、それぞれ197mAh/g、617mWh/gであった。

【0058】〔実施例3〕電解二酸化マンガ粉末に硝酸クロム水溶液を含浸させて乾燥した後、650℃にて3時間大気中で焼成することにより、 $\text{Mn}_{1.9}\text{CrO}_{1.03}$ 粉末を得た。水酸化リチウム粉末(LiOH・H₂O)30gをニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で600℃に加熱し、LiOH溶融塩とした。この溶融塩に $\text{Mn}_{1.8}\text{CrO}_{1.203}$ 粉末6gを投下し、5分後に溶融塩中にリチウム-マンガ-クロム複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと溶融塩表面に浮上した副生成物とを除去し坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物の収量は4.5gであった。この沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図3に示す。図3より、この沈殿物は層状岩塩型単斜晶 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ であると同定された。同様の方法で上記副生成物は $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ であると同定された。この活物質粉末を用いた他は、上記実施例1と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ158mAh/g、498mWh/gであった。また、60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ188mAh/g、599mWh/gであった。

【0059】〔実施例4〕電解二酸化マンガ粉末に硝酸鉄水溶液を含浸させて乾燥した後、650℃にて3時間大気中で焼成することにより、 $\text{Mn}_{1.9}\text{FeO}_{1.03}$ 粉末を得た(工程A)。水酸化カリウム粉末(KOH)10gと、水酸化リチウム粉末(LiOH・H₂O)2gをニッケル製坩堝に入れ、アルゴン雰囲気下、電気炉で600℃に加熱し、LiOH-KOH混合溶融塩(LiOH1モルに対しKOH3.7モル)とした。この溶融塩に上記の $\text{Mn}_{1.9}\text{FeO}_{1.03}$ 粉末2gを投下し、5分後に溶融塩中にリチウム-マンガ複合酸化物固体が沈殿している坩堝を電気炉から取り出し、水で坩堝を急冷した。しかる後に内容物に純水を添加して、水酸化リチウムと水酸化カリウムを除去した。溶融塩表面に浮上する副生成物は認められなかった。室温下にて純水で水洗後坩堝内の沈殿物を回収した。沈殿物を60℃で乾燥した(工程B)。沈殿物の収量は1.81gであった。この沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図4に示す。図4より、この沈殿物は斜方晶 LiMnO_2 構造および単斜晶 LiMnO_2 構造を有することが判る。上記のMn/Feが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用い、この活物質粉末とアセチレンブラックとポリテ

ラフルオロエチレンとを80/15/5の重量比でトルエンを加えつつ混練し、シート状とした。このシートを径13ミリに打ち抜き、180℃にて2時間真空乾燥した。そして、アルゴングローブボックス内で該シートを直径18ミリの厚さ20μmアルミニウム箔正極集電体上に載置して正極体を得た。セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンを用い、負極には厚さ500μmの金属リチウム箔を用い、負極集電体にSUS316を使用し、正極側SUS316ケースと負極側SUS316キャップを用い、電解液には1MLiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いて、コインセル径20ミリ、厚さ3.2ミリのコインセル型電池をアルゴングローブボックス内で2セル組み立てた。この2セルの内の一方の電池を、大気中にて25℃恒温槽内において、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで電圧カットにて定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで電圧カットにて定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ208mAh/g、626mWh/gであった。また、2セルの内の他方の電池については、大気中にて60℃恒温槽内で、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで定電流充電した後、正極活物質1gにつき30mAで2.0Vまで定電流放電し、初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ228mAh/g、702mWh/gであった。

【0060】〔実施例5〕上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の代わりに硝酸アルミニウムを用いた他は実施例4と同様にしてMn_{1.9}Al_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe_{0.1}O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Al_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様にして反応せしめ、沈殿物1.80gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-Kα線を用いたX線回折スペクトルを図5に示す。図5より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を主体とし、斜方晶LiMnO₂構造が共存した混合物であることが判る。上記のMn/Alが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ215mAh/g、664mWh/gであった。また、60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ247mAh/g、779mWh/gであった。

【0061】〔実施例6〕上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の代わりに硝酸クロムを用いた他は実施例4と同様にしてMn_{1.9}Cr_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe

0.1O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Cr_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-Kα線を用いたX線回折スペクトルを図6に示す。図6より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を有することが判る。上記のMn/Crが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を2セル組み立てて、電池性能を調べた。25℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ197mAh/g、601mWh/gであった。また、60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ222mAh/g、696mWh/gであった。

【0062】〔実施例7〕上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の代わりに硝酸コバルトを用いた他は上記実施例4と同様にしてMn_{1.9}Co_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe_{0.1}O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Co_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様にして反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-Kα線を用いたX線回折スペクトルを図7に示す。図7より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を有することが判る。上記のMn/Coが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ237mAh/g、741mWh/gであった。

【0063】〔実施例8〕上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の代わりに硝酸銀を用いた他は上記実施例4と同様にしてMn_{1.9}Ag_{0.1}O₃を合成した。さらに上記実施例4の工程BにおいてMn_{1.9}Fe_{0.1}O₃粉末2gの替わりに、上記のMn_{1.9}Ag_{0.1}O₃粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.81gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-Kα線を用いたX線回折スペクトルを図8に示す。図8より、この沈殿物は単斜晶LiMnO₂構造を主体とし、斜方晶LiMnO₂構造が共存した混合物であることが判る。上記のMn/Agが0.95/0.05(原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ215mAh/g、659mWh/gであった。

【0064】【実施例9】上記実施例4の工程Aにおいて、硝酸鉄の替わりに硝酸ニッケルを用いた他は上記実施例4と同様にして $Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_3$ を合成した。さらに上記実施例4の工程Bにおいて $Mn_{1.9}Fe_{0.1}O_3$ 粉末2gの替わりに、上記の $Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_3$ 粉末を2g用いて、上記実施例4と同様に反応せしめ、沈殿物1.80gを得た。副反応生成物は認められなかった。この生成物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトルを図9に示す。図9より、この沈殿物は菱面体晶系(Rhombohedral)空間群 $R\bar{3}m$ からなる層状構造であることが判る。上記の Mn/Ni が $0.95/0.05$ (原子比)であるリチウム含有層状マンガ複合酸化物からなる沈殿物を活物質粉末として用いた他は、上記実施例4と同様な方法でコインセル型電池を1セル組み立てて、電池性能を調べた。60℃恒温槽中における初期の放電容量と放電エネルギーを求めた結果、それぞれ229mAh/g、726mWh/gであった。

【0065】

【発明の効果】本発明の短時間の合成反応による製造方法により得られた複合酸化物を正極活物質に用いることにより、広い電圧範囲での使用を可能で、初期容量が大きいとともに、サイクル特性の高い非水リチウム二次電

池を得ることができる。また、従来用いられていたコバルトやニッケルに比べて安価なマンガンを主原料に用いることにより、安価なりチウム二次電池用材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図2】実施例2における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

10 【図3】実施例3における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図4】実施例4における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図5】実施例5における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

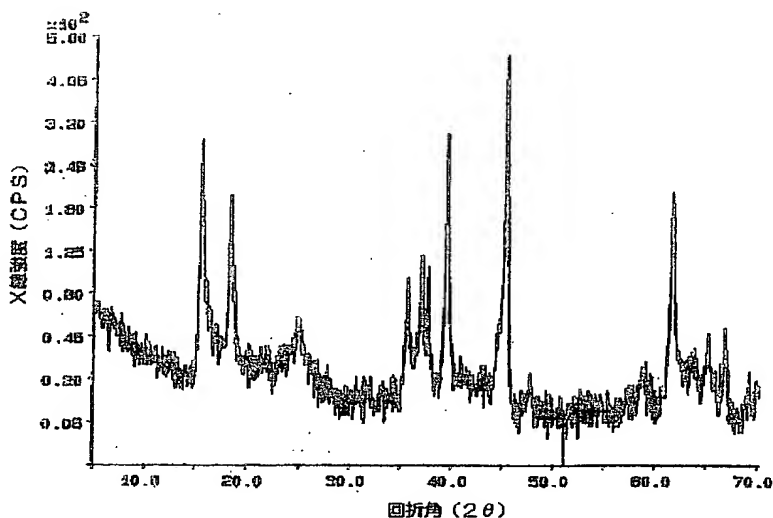
【図6】実施例6における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図7】実施例7における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

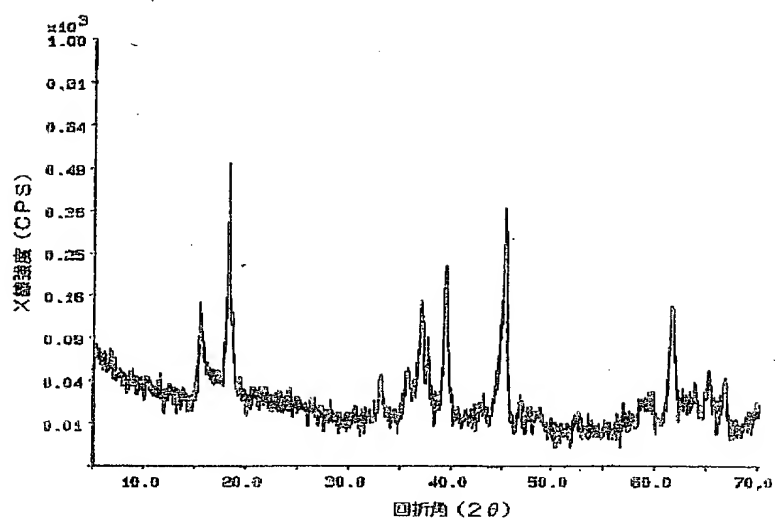
20 【図8】実施例8における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

【図9】実施例9における沈殿物のCu-K α 線を用いたX線回折スペクトル図。

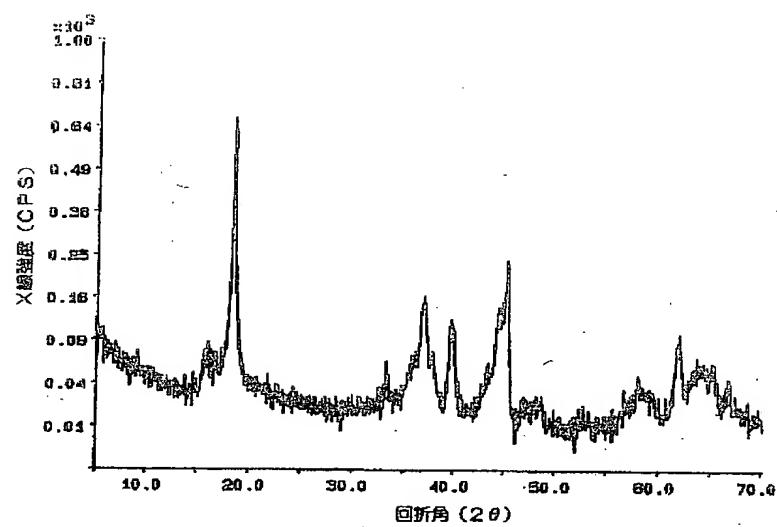
【図1】



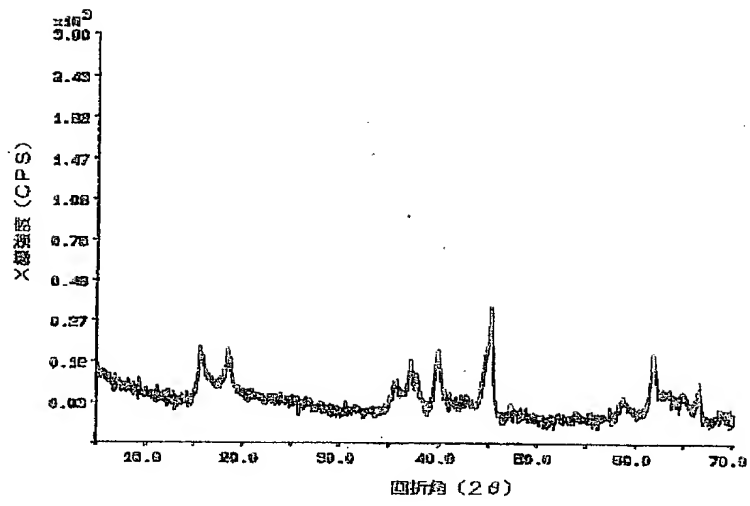
【図2】



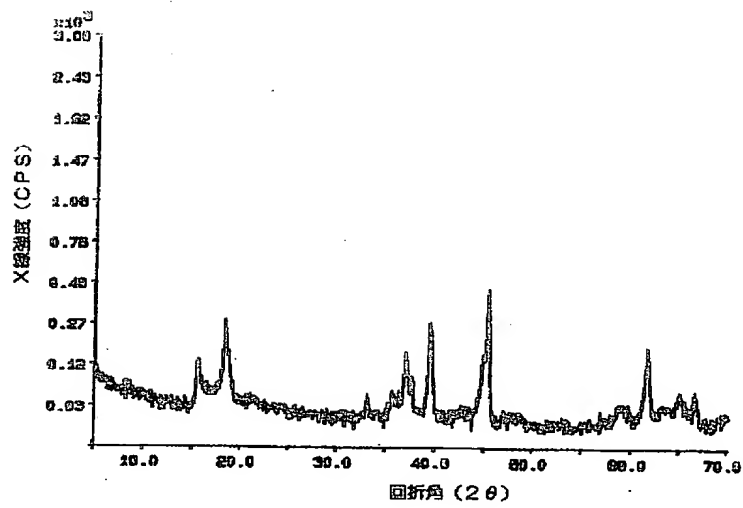
【図3】



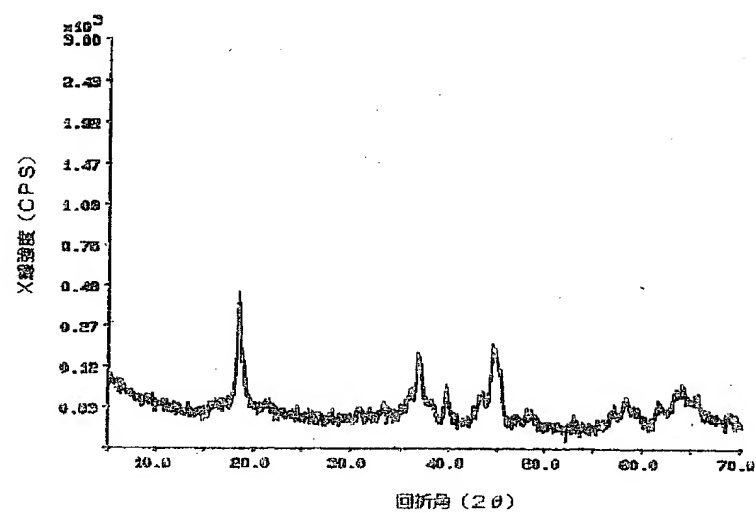
【図4】



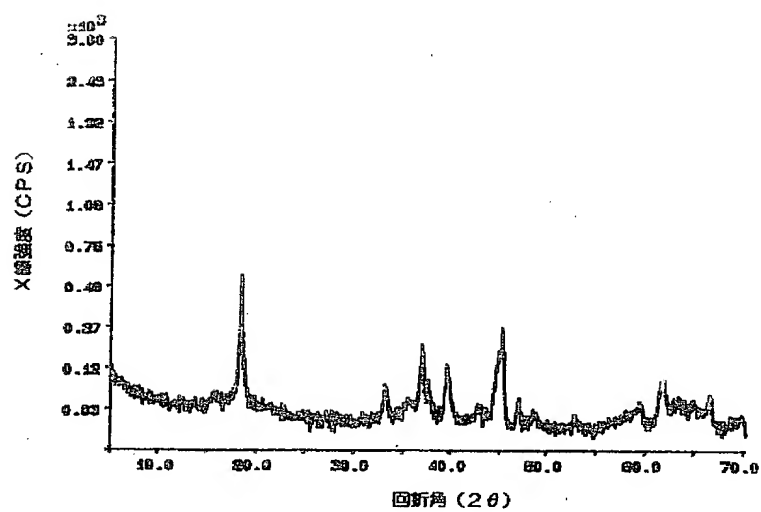
【図5】



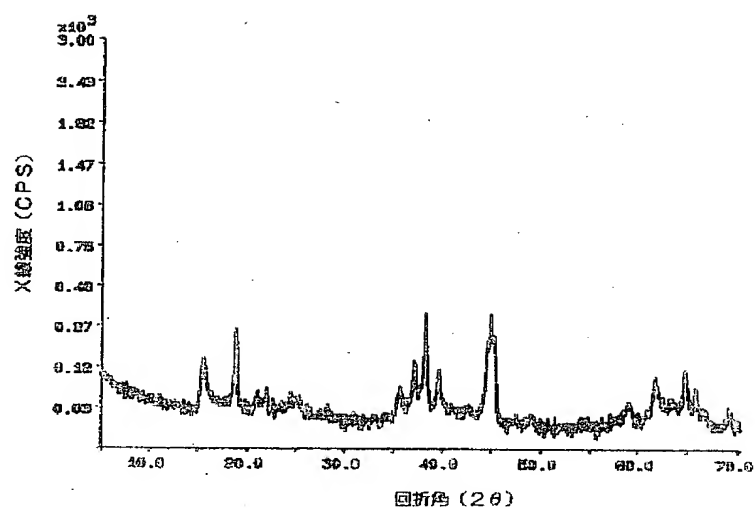
【図6】



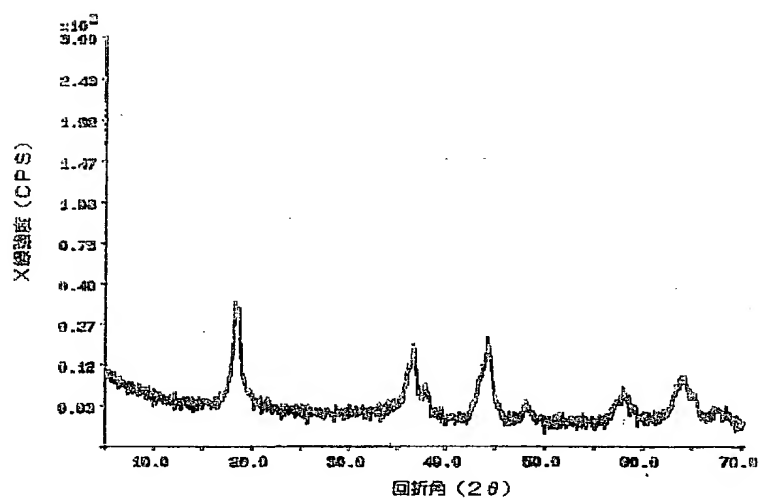
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB03 AC06 AD03
 AD06 AE05
 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL06
 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
 CJ02 CJ28 DJ16 DJ17 HJ02
 HJ14
 5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 CA09
 CB07 CB12 EA24 FA17 FA19
 GA02 GA27 HA02 HA14